

⑤Int. Cl.³
H 01 G 9/02

識別記号

庁内整理番号
7924—5E

④公開 昭和58年(1983)11月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤4固体電解コンデンサ

守口市京阪本通2丁目18番地三
洋電機株式会社内

②特 願 昭57—74936

⑦出 願 人 三洋電機株式会社

②出 願 昭57(1982)5月4日

守口市京阪本通2丁目18番地

⑦発 明 者 丹羽信一

⑦代 理 人 弁理士 佐野静夫

明 細 書

1. 発明の名称 固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) コンデンサ素子と、液化状態で前記素子に含浸されたTCNQ錯塩からなる固体電解質とを含み、上記TCNQ錯塩は液化状態で熱分解するまでに実質的な時間を要するものであることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(2) 特許請求の範囲第1項において、TCNQ錯塩はN- α -ヘキシルキノリン、N-エチルイソキノリン又はN- α -ブチルイソキノリンのTCNQ錯塩であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(3) 特許請求の範囲第1項において、上記TCNQ錯塩は、N位を炭化水素基で置換したキノリン又はイソキノリンのTCNQ錯塩であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(4) 特許請求の範囲第3項において、上記炭化

(5) 特許請求の範囲第4項において、TCNQと炭素数2から18までのアルキル基でN位を置換したイソキノリンとのモル比はほぼ1:1であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固体電解コンデンサに関する。

固体電解コンデンサは陽極酸化皮膜を有するアルミニウムなどの皮膜形成性金属に固体電解質を付着した構造を有している。従来より量産化されているこの種コンデンサにおいて、それを構成する固体電解質はほとんど二酸化マンガタンであるが、近年、二酸化マンガタンの弱点、即ち二酸化マンガタン形成のための熱分解時に皮膜形成性金属の陽極酸化皮膜が損傷を受けること、又二酸化マンガタンによる陽極酸化皮膜の修復性が乏しいことなどを改善する固体電解質として有機半導体、主にTCNQ錯塩を用いることが提案された。ここに、TCNQとは7, 7, 8, 8テトラシアノキノジメタ

に加工性に難がある。即ち、皮膜形成性金属にTCNQ塩の結晶をどの様にして付着するかという問題がある。特に固体電解コンデンサに用いる皮膜形成性金属は多孔質の場合が多いが、折る多孔質金属へのTCNQ塩の様な含浸的付着は困難を極める。更に重要なことは、TCNQ塩自体がその付着作業時に常に変質などによる劣化の危険性をはらんでいることである。

従来、提案されたTCNQ塩の付着方法は次の3つに分類できる。

- (1) DMF(ジメチルホルムアミド)などの溶媒にTCNQ塩を溶かした溶液を上記金属に塗布し、その後乾燥させて溶媒を飛散除去する方法。
- (2) TCNQ塩をボールミル等により微細化した結晶をアルコール等に分散せしめ、それを上記金属に塗布し乾燥する方法。
- (3) TCNQ塩を上記金属に真空蒸着する方法。

上記(1)の方法では、TCNQ塩に対する溶解度

る凝固用樹脂は電気的絶縁物であるため、上記電導度劣化と相俟って固体電解質の電導度を更に低いもの(800Ωcm程度(25℃))になる。

上記(2)の方法では、TCNQ塩の微細化にも限界があり、上記金属への付着強度が特に弱いので、コンデンサの寿命試験において、TCNQ塩からなる固体電解質が上記金属よりはがれたりして、特性の劣化、例えば、 $\tan \delta$ の増加や容量減少が見られる。上記付着強度の強化は、上に述べた様に凝固用樹脂の採用によりある程度改善されるが、同様に固体電解質の電導度の低下を招く。又、TCNQ塩からなる微細結晶の分散溶液を用いるので、特に多孔質金属への含浸率が悪く、超音波拡散含浸法を用いたとしてもその含浸率は高々上記(1)の方法と同程度である。

上記(3)の方法では、真空蒸着作業の煩雑さはもとより、特に多孔質金属への付着には全く不向きである。

が限度である。このことは箔状の上記金属に必要なだけの厚みの固体電解質を付着したり、あるいは多孔質の上記金属に固体電解質を十分含浸的に付着するには何度も塗布、乾燥を繰り返す必要のあることを意味している。例えば定格1μF用の多孔質金属の場合、5~10回の塗布、乾燥で達せられる含浸率は、二酸化マンガンを固体電解質に用いた場合の含浸率を100%として、高々30%である。この様な低い含浸率では、金属が多孔質であるにも拘らずコンデンサの容量値を大きくできない。更に溶媒を塗布した金属は上記乾燥の度に高温中に放置されるが、このとき多かれ少なかれTCNQ塩の変質が起こり、固体電解質の電導度劣化を招く。加えて、この様にして上記金属に付着形成される固体電解質はTCNQ塩の微細結晶からなるため、実際には塗布溶液中にポリビニルピロリドンなどの凝固用樹脂が添加されて上記微細結晶の付着強度の強化が図られるが、折

記素子に含浸されたTCNQ塩からなる固体電解質とを含む固体電解コンデンサを提供するものである。本発明を実施する際には、TCNQ塩を液化することが必要であるが、固体電解質形成のためにこの様にTCNQ塩を液化することは従来全く考えられていなかった。

TCNQ塩のみからなる液体を得る最も実際的な方法は、当初の形態である粉末状TCNQ塩を加熱融解により液化することである。しかし乍ら、単なるTCNQ塩の加熱融解は、TCNQ塩を熱分解してほとんど電気的絶縁物と化し、コンデンサ用固体電解質の機能を全く無くしてしまう。

本発明は、ある種のTCNQ塩は加熱融解しても、熱分解するまでに短時間ではあるが、付着作業にとっては十分な時間的余裕を呈し、従って折る時間内に冷却固化すれば高い電導度を保持するTCNQ塩からなる固体電解質を得られるという全く新しい知見に基いている。

、 $(TCNQ^-)_n(TCNQ)_m$ で表わされる錯塩とがある。尚上記Mは有機カチオン、 n はカチオンの価、 m は1モルの錯塩に含まれる中性TCNQのモル数に対応する正の数を夫々意味する。

本発明では、しかし乍ら、錯塩の使用がコンデンサ特性にとってより好ましい。そして、錯塩の上記 m は0.5~1.5が好ましく、より好ましくは約1である。

本発明で用いられるTCNQ塩の例としては、N位を置換したキノリン及びイソキノリンのTCNQ塩が挙げられる。尚、N位の置換体は、 $C_2 \sim C_{18}$ （炭素数2~18の）アルキル（例えばエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、オクタデシル）、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、

P-4...N-イソプロピルイソキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-5...N- α -ブチルイソキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-6...N-エチルキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-7...N-エチルイソキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-8...N- α -ヘキシルキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-9...N- α -ヘキシルイソキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

融 点 $^{\circ}C$

P-1...225~235	P-2...225~235	P-3...210~220
P-4...225~235	P-5...210~220	P-6...230~240
P-7...210~220	P-8...190~200	P-9...190~200

上記各塩の製造は例えば次の通りである。N-ア

ルキルキノリンの塩は炭化水素である。

本発明で用いられるTCNQ塩のより好ましい例は、N- α -プロピルキノリンのTCNQ塩、N-エチルイソキノリンのTCNQ塩、N-イソプロピルキノリンのTCNQ塩、N- α -ヘキシルキノリンのTCNQ塩、N- α -プロピルイソキノリンのTCNQ塩、N-イソプロピルイソキノリンのTCNQ塩、N- α -ブチルイソキノリンのTCNQ塩である。

本発明で用いられる各種TCNQ塩の融点を下にP-1~P-9として示す9種類の塩について記す。

P-1...N- α -プロピルキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-2...N-イソプロピルキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

P-3...N- α -プロピルイソキノリン $^+$ (TCNQ $^-$)(TCNQ)

反応させて得られるN-アルキルキノリン（又はイソキノリン）ヨードライドとTCNQとを適当な溶媒（例えばアセトニトリル）中で、適当なモル比（例えば3:4）で反応させてTCNQ塩を作る。この塩は不純物が多いので、適当な溶媒（例えばアセトニトリル）にて82 $^{\circ}C$ 以下の温度での加熱融解-冷却-晶出からなる再結晶操作を繰り^{（結晶は針状又はロッド状の物である。）}返すことにより塩の純度が上げられる。得られる

上記反応又は高純度化で用いられる溶媒の種類により、キノリン（又はイソキノリン）部とTCNQ部とのモル比は若干変化する。例えば、反応時及び高純度化作業での溶媒が共にアセトニトリルの場合、 m が1の錯塩状態のTCNQ塩が通常得られるが、高純度化作業時のそれがメタノールであると、 m が1より小さくなる。上記モル比は、液体状態のTCNQ塩にTCNQを粉細混入しても変化する。例えば、 m が1のTCNQ塩に5%のTCNQを混入した融解固化塩は、 m が約1.14となる。この様に m が1より若干変化しても使

チルキノリン（又はイソキノリン）のTCNQ塩は加熱すると融解せずに分解するか、あるいは融解と同時に分解してしまう。

これに対し、上記の如き本発明の対象とするTCNQ塩は加熱すると融解して液化状態を呈するが、その状態で熱分解するまでに実質的な時間を要する。この場合の熱分解は突然起こり、塩は電気的絶縁物と化す。完全に融解後、絶縁化するまでの時間は次の通りである。

	290℃	260℃
P-1	26秒	80秒
P-2	3	10
P-3	30	120
P-4	30	125
P-5	23	70

但し、加熱は、アルミケースとTCNQ塩の結晶粉末を詰め、上記温度の金属板上に接触させて行なった。

ではなく、ほとん多結晶塊状態に近い。又本発明により得られる固体電解質は、TCNQ塩本来の性質、例えば皮膜形成性金属表面の酸化皮膜に対する優れた修復性を維持している。

本発明によれば、TCNQ塩を100%溶解した溶液により皮膜形成性金属へのTCNQ塩の付着をなすのと同じことであるから、上記従来方法(1)とは全く異なり、ほとんど1回の付着作業で、上記金属が筒状のみならず多孔質の場合でも、必要な量の固体電解質を形成することができ、量産性の向上はもとより、乾燥の度にTCNQ塩が劣化するといった従来の欠点が克服される。更に、本発明によれば、固体電解質は多結晶状態に近いから、上記金属への付着力が十分大きく、従って従来の如き硬固用樹脂を用いる必要がなく、固体電解質の不所望な電導度の低下を避けることができる。

以下本発明実施例を説明する。

度を有する固体電解質が得られる。例えば、P-1及びP-2の場合、融点以上で約300℃以下の温度に加熱され、そして液化完了後約1分以内、好ましくは20秒以内に室温での冷却又は水等の冷媒中での冷却が開始される。P-3及びP-4、P-5では、融点以上で約320℃以下の温度に加熱され液化完了後約4分以内、好ましくは1分以内に室温での冷却又は水等の冷媒中での冷却が開始される。

この様に分解前に冷却固化して得られるTCNQ塩の電導度は次の通りである。

電 導 度 $\Omega \text{ cm}$ (25℃)

P-1...23	P-2...35	P-3... 36
P-4...31	P-5... 3-4 3.3	P-6...220
P-7...25	P-8...49	P-9...240

本発明により得られる固体電解質は上記従来法(1)や(2)の場合の如きTCNQ塩の微細結晶の集り

紙からなるセパレータと共に巻取ったコンデンサ素子を準備する。この素子は次いで250℃の恒温槽中に約4時間放置されて、上記セパレータの炭化処理がなされる。尚、この処理は素子への固体電解質の含浸度をより高めるためのものであり、省略し得るものである。その後上記素子を250℃程度に予熱しておく。

一方、既述の方法で作成された粉末状のTCNQ塩（本実施例では上記P-1、P-3、P-5を使用）を有底円筒状のアルミニウムケース内に充填し、このケースを加熱した金属板上に載置することによりケース内のTCNQ塩を融解液化する。

続く工程として、所る融解液化後、直ちに、上記予熱保持されてい^るコンデンサ素子をケース内の液化状態のTCNQ塩に挿入し、次いでこのケースを水中に浸漬して急冷する。これによりコンデンサ素子のセパレータにTCNQ塩が含浸した状

ージングすることにより目的とする固体電解コンデンサが完成すると

下表に本実施例固体電解コンデンサの特性を示す。表中、Cap、tan δ は夫々120Hzでの静電容量、損失、ESRは100KHzでの等価直列抵抗、Δcapは+25℃でのcapに対する静電容量変化率、Lcは25V印加後15秒後の漏れ電流を夫々意味する。

温度特性

	+85℃			+25℃				-40℃		
	Δcap	tan δ	ESR	cap	tan δ	LC	ESR	Δcap	tan δ	ESR
	%	%	mΩ	μF	%	μA	mΩ	%	%	mΩ
P-1	+15.4	5.4	610	231	1.8	0.11	690	-4.1	1.8	1140
P-3	+6.2	3.2	320	265	1.8	0.10	460	-5.1	2.4	1310
P-5	+9.4	3.2	99	269	0.95	0.08	103	-3.4	0.83	132

のが得られ十分実用的なものである。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 佐野 静夫



	初 期		70000 Hz		70000 Hz		70000 Hz	
	cap	tan δ	LC	ESR	cap	tan δ	LC	ESR
	μF	%	μA	mΩ	μF	%	μA	mΩ
P-1	231	1.8	0.11	690	219	2.1	0.07	690
P-3	265	1.8	0.10	460	250	1.9	0.07	470
P-5	269	0.95	0.08	103	250	1.1	0.05	115

上記実施例では、コンデンサ素子を構成する箔金属はアルミニウムであったが、他の被膜形成性金属、例えばタンタルやニオブでも良い。

以上の説明より明らかな如く、本発明によれば、有機半導体からなる固体電解質を用いた固体電解コンデンサにおいて、固体電解質の皮膜形成性金属への含浸付着が簡単な作業で行え、かつ折る作業時に固体電解質の劣化も少なく、更に固体電解質の電導度が優れていることから、温度特性、漏れ電流特性、特に高周波でのESRなどに優れたもの

手 続 補 正 書 (自発)

昭和57年 月 28



特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和57年 特 許 願 第 74936 号

2. 発明の名称

固体電解コンデンサ

3. 補正をする者

特 許 出 願 人

住 所 守口市京阪本通2丁目18番地

名 称 (188) 三洋電機株式会社

代表者 井 植 薫

4. 代 理 人

住 所 守口市京阪本通2丁目18番地

三洋電機株式会社内

氏 名 弁理士(8550) 佐野 静夫



6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書中、

○ 第2頁第13行において、「熱分解」とあるのを「硝酸マンガンの熱分解」と補正する。

○ 第6頁第4行において、「質」とあるのを、「質層」と補正する。

○ 第6頁第13行において、「蝕」とあるのを「融」と補正する。

○ 第10頁第6行において、「リル)にて82℃以下の温度」とあるのを「リルにて82℃以下の温度)」と補正する。

○ 第10頁第7行において、「融」とあるのを「溶」と補正する。

○ 第10頁第16行において、「液化状態」とあるのを削除する。

○ 第10頁第16行において、「粉細」とあ

のを「。」と補正する。

○ 第15頁第9行において、「L O」とあるのを、「L C」と補正する。

「特許請求の範囲」

(1) コンデンサ素子と、液化状態で前記素子に含浸されたTCNQ錯塩からなる固体電解質とを含み、上記TCNQ錯塩は液化状態で熱分解するまでに実質的な時間を要するものであることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(2) 特許請求の範囲第1項において、TCNQ錯塩はN-n-ヘキシルキノリン、N-エチルイソキノリン又はN-n-ブチルイソキノリンのTCNQ錯塩であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(3) 特許請求の範囲第1項において、上記TCNQ錯塩は、N位を炭化水素基で置換したキノリン又はイソキノリンのTCNQ錯塩であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(4) 特許請求の範囲第3項において、上記炭化水素基は炭素数2から18までのアルキル基であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

(5) 特許請求の範囲第4項において、中件TC

を置換したイソキノリンとのモル比はほぼ1:1であることを特徴とする固体電解コンデンサ。